

University of Groningen

Bepaling van de soortelijke warmte van eenige hoogsmeltende metalen

Veenstra, Wolter Auke

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

1934

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Veenstra, W. A. (1934). *Bepaling van de soortelijke warmte van eenige hoogsmeltende metalen*. De Waal.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

ZUSAMMENFASSUNG.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Temperaturabhängigkeit der Atomwärme bei konstantem Druck C_p bei den Metallen Va, Nb, Ta, Mo, Pd und Th untersucht und zwar zwischen Temperaturen von $\pm 300^\circ \text{C.}$ bis 1550°C. Es ergab sich, dass bei allen diesen Metallen C_p linear oder schneller als linear mit steigender Temperatur zunimmt. Der Wert $3R \text{ cal.}$ wird dabei schon unterhalb 100°C. erreicht. Der Verlauf der spezifischen Wärmen dieser Metalle weist im untersuchten Temperaturgebiete keinerlei Besonderheiten auf, aus denen man auf das Auftreten allotroper Formen schliessen könnte. Der Temperaturcoefficient von C_p nimmt in der Reihe homologer Elemente Va, Nb und Ta zu in umgekehrter Reihenfolge wie die Atomgewichte; und zwar hat das Vanadium, das erste Element der Reihe, eine besonders grosse Atomwärme und grossen Temperaturcoefficient, sodass auch in Bezug auf die spezifische Wärme die Sonderstellung des ersten Elementes einer homologen Reihe hier deutlich hervor tritt, — wie dies in Bezug auf die chemischen Eigenschaften meistens der Fall ist.

Es wurde ferner die Atomwärme von Silber nochmals eingehend untersucht, um eine Erklärung für die auffallende, sehr schnelle Zunahme der mittleren spezifischen Wärme bez. der Atomwärme zu finden, die nach allen früheren Untersuchungen bei Temperaturen von etwa 650°C. aufwärts ziemlich plötzlich einsetzt. Es ergab sich, dass hierbei die Aufnahme von Sauerstoff seitens des Silbers, die bei dieser Temperatur merklich beginnt, eine massgebende Rolle spielt. Benutzt man sauerstoffreies Silber, so tritt auch das Maximum in den C_p - t -Kurve von Silber nicht auf, das von MAGNUS und HODLER angegeben wurde. Auch diese Untersucher benutzten kein sauerstoffreies Silber.

Bei einer neuen Untersuchung von Palladium, ergab sich, dass das von JAEGER und ROSENBOHM gefundene Maximum in der C_p - t -bez. C_v - t -Kurve nicht reell ist. Als Erklärung hierfür wurde

gefunden, dass die früher, für das Eichen der Pt-Rh Thermolemente benutzten Eichpunkte bei hohen Temperaturen, (Diopsid, 1391° C. bez. Pseudo-Wollastonit 1540° C.) für die benutzten Präparate unrichtig sind.

Die spezifische Wärme von kristallisierten Zirkoniumstäben, wie sie nach der Aufwachsmethode erhalten werden, konnte allein bis etwa 500° C. einigermassen genau bestimmt werden. Oberhalb dieser Temperatur traten merkwürdige Verzögerungserscheinungen in der Wärmeabgabe auf, bei denen der Gleichgewichtszustand im Calorimeter erst nach vielen Stunden erreicht wurde. Es scheinen oberhalb 500° C. in dem Metalle irgendwelche Veränderungen vor sich zu gehen. Ist dieser Zustand einmal erreicht, so geht die Rückbildung in den ursprünglichen Zustand auch bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam von statten; selbst nach 6 Monaten, konnte noch keine merkliche Veränderung festgestellt werden.

Wurden die Zirkonkristalle zu einem grobkörnigen Pulver zerfeilt, so war die verzögerte Wärmeabgabe bei höheren Temperaturen kaum mehr zu beobachten. Die spezifische Wärme des Pulvers zeigte zwischen 500° und 600° C. einen unregelmässigen Verlauf, woraus man schliessen muss, dass Zirkon ausser der bekannten Umwandlung bei 862° C. noch eine andere Umwandlung erfährt, die zwischen 500° und 600° C. liegt. Auffallend ist, dass die Werte der spezifischen Wärme des gefeilten Zirkoniums beträchtlich grösser sind, als die des Metalles in Stabform. Diese Tatsache trat noch deutlicher hervor bei Zirkon in sehr feiner Pulverform, das durch Reduction von $ZrCl_4$ mit Natrium erhalten war. Hierbei sank die spezifische Wärme regelmässig auf tiefere Werte, wenn die Messungen bis 800° C. ausgedehnt wurden; d.h. also: wenn man im Anfange bei einer Temperatur von z.B. 600° C. für die mittlere spezifische Wärme des Pulvers einen Wert A fand, so ergab eine erneute Messung bei 600° C. nachdem das Metall zuvor auf 800° C. erhitzt war, einen Wert der spezifischen Wärme B , der kleiner war, als der früher gefundene Wert A . Je öfter man dies wiederholte, um so kleiner wurde die betrachtete spezifische Wärme; nur geschah das Absinken immer langsamer. Man gewann den Eindruck, dass schliesslich auch für das Zirkonpulver derselbe kleine Wert der spezifischen Wärme erreichbar sei, wie für das massive Metall,

wenn die Erhitzung nur genügend lange und oft bei 800° C. fortgesetzt werden würde. Später zeigte sich allerdings, bei noch höherer Erhitzung, bis auf 1060° C., dass sowohl das gepulverte, als auch das gefeilte Zirkonium zu einer festen Masse zusammengesintert war; dies könnte vielleicht eine Ursache für das Absinken der spezifischen Wärme sein, weil anzunehmen ist, dass der Sinterungsprocess schon bei 800° C. eintritt. Die Untersuchung konnte nicht bis auf höhere Temperaturen ausgedehnt werden, weil schon bei 1060° das Zirkonium die Platintiegel angriff und bald zerstörte. Die Abnahme der spezifischen Wärme bei wiederholtem Erhitzen auf 800° C. könnte auch durch die Annahme erklärt werden, dass das Zirkoniumpräparat noch die β Form enthält, die durch die Erhitzung stets mehr und mehr in die α Form übergeführt wird. Dass anderseits die spezifische Wärme auch noch oberhalb des bekannten Uebergangspunktes sinkt, wenn man das Präparat auf 1200° C. erhitzt, muss auf andere Ursachen zurückgeführt werden.

Das durch Reduction erhaltene pulverförmige Zirkon zeigte übrigens keine Verzögerung der Wärmeabgabe.

Die Untersuchung von Thorium ergab für ein pulverförmiges Präparat ebenfalls eine erheblich grössere spezifische Wärme, als für ein massives Stück des Metalles. Bei Erhitzung auf 1060° C. sinterte das pulverförmige Metall zu einer compacten Masse zusammen, deren spezifische Wärme wesentlich kleiner war, als die des nicht gesinterten Metalles. Auch bei Thorium erfolgte die Wärmeabgabe des erhitzten Metalles an den Calorimeterblock erheblich langsamer, als dies gewöhnlich der Fall ist.

Es zeigt sich also, dass sowohl bei Zirkon, als auch beim Thorium, die Grösse der spezifischen Wärme stark abhängt von dem Verteilungsgrade des untersuchten Metalles.

Die Thoriumpräparate enthielten ziemlich grosse Mengen Oxyd. Um die Werte für das reine Metall zu erhalten, wurde noch die spezifische Wärme von Thoriumoxyd bestimmt. Die Kurve zeigt bei etwa 720° C. ein flaches Minimum. Mit Hilfe dieser Werte wurde die Atomwärme des reinen Thoriums berechnet. Es muss aber hervorgehoben werden, dass es nicht ganz sicher ist, ob diese Art der Berechnung zulässig ist, da bei hohen Temperaturen Veränderungen in dem System $\text{Th}-\text{ThO}_2$ nicht ausgeschlossen sind.
